

· 研究简报 ·

溶剂种类及组成对纤维素羧甲基化反应的影响^{*}

张镜吾 程 发 李东立 李桂凤 张晓红

(天津大学化学系, 天津, 300072)

关键词 纤维素、混合溶剂、碱处理、羧甲基化、X-衍射

羧甲基纤维素(CMC)是重要的纤维素衍生物, 应用领域十分广泛. 纤维素羧甲基化反应主要取决于 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 、 NaOH 及溶剂分子向纤维素颗粒内部扩散的速率和程度. 这样, 纤维素颗粒的溶胀程度及分子间氢键的破坏与否十分重要. 纤维素羧甲基化反应的历程如下:



不同溶剂、不同含水量对纤维素结晶结构产生不同影响. 本文分别以甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、丙酮、二氧六环、二甲亚砜等有机溶剂与水组成的混合溶剂, 在相同条件下对纤维素进行碱处理和羧甲基化反应, 分析和探讨了溶剂种类及组成对反应的影响.

将 10g 工业纤维素加到 $W_1\text{g}$ 有机溶剂中, 搅拌. 滴入 5g NaOH 溶于 $W_2\text{g}$ 水中的溶液, 于 30°C 下碱处理 1h. 然后加入溶有 ClCH_2COOH 的有机溶剂, 再滴加相同质量的 NaOH 水溶液, 于 60°C 下反应 1h.

先将经碱处理后的纤维素取出, 用蒸馏水洗至中性, 经干燥粉碎后用 2308 型 X-射线衍射仪测定结晶结构^[1], 再根据文献 [2, 3] 方法测终产物 CMC 的平均取代度和分子量. 将 CMC 溶于 NaCl 水溶液配成 2% 的浓度, 用 ZNN-D6 旋转粘度计测表观粘度.

1. 溶剂种类对羧甲基化反应的影响

纤维素的碱处理过程是进行羧甲基化反应的基础. 此过程中, 若纤维素结晶结构被破坏较大, 则生成的活性中心 $\text{Cell-O}^- \text{Na}^+$ 较多, 羧甲基化反应就易进行. 将不同溶剂中碱处理后的纤维素结晶结构的分析及生成的 CMC 各项数据列于表 1.

碱处理后 Cell-II 的生成量越多或总结晶度下降程度越大, 说明碱处理效果越好. 原因是由于当 NaOH 进入结晶区面之间并与葡萄糖单元(AGU)键合形成充满于晶面间的水合结晶化合物 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 时, 胀大了晶面间距, 使纤维素链片发生变形, 水洗去 NaOH 后形成 Cell-II 结构; 若晶面间 NaOH 继续增多, 则晶格被胀

^{*} 1992 年 10 月 2 日收到

裂, 分子间氢键破坏, 变成不定形结构, 引起结晶度下降。

由表 1 数据可以看出, 加入有机溶剂后的羧甲基化比单独用水作溶剂效果好, 且随加入的溶剂种类不同而有差异。单独用水作溶剂, 碱处理后的纤维结构并不发生变化, 只是结晶度略有下降, 大部分结晶区被保留。用部分有机溶剂代替水, 则 NaOH 水溶液浓度加大, 且这些有机溶剂(二氧六环和二甲亚砆除外)极性较弱, 使得液相对 NaOH 溶剂化作用削弱。这样 NaOH 向纤维素内扩散速率和程度增强, 不仅能进入无定形区, 而且可进入结晶区晶面之间^[4,5]。

由表 1 还可看出, 甲醇、乙醇比其它溶剂反应效果差; 异丙醇和叔丁醇作溶剂的反应效果优于其同分异构体; 以丁醇作溶剂不如丙醇。这是由于溶剂极性不同, 分子体积不同, 对纤维素的溶胀效果便不同。

用甲醇和乙醇作溶剂, Cell-I 结晶度较高, 缘于二者分子体积小, 虽然可以扩散到纤维素晶格间隙之间, 破坏掉分子间氢键, 但此过程可逆, 当除去溶剂后不能改变纤维素结晶结构, 并且醇与水起润滑作用, 加速了无定形区分子链重排, 在除去溶剂后重结晶形成 Cell-I 结构, 不会转变为 Cell-II 结构。二甲亚砆在洗涤过程中重结晶形成 Cell-I 的量也较多, 但其对纤维素有更好的溶解性能, 因而产品取代度较高。

2. 溶剂组成对羧甲基化反应的影响

加大体系内有机溶剂用量, 结果列于表 2。对比表 1 可以看出, 有机溶剂比例大对反应有利。这是由于有机溶剂的增多使体系内 NaOH 水溶液浓度提高(表 2 所示的溶剂组成, NaOH 水溶液浓度达 41%), 利于纤维素的溶胀及结晶结构的破坏和转化, CMC 分子量比表 1 系列高得多。

若继续降低水含量, 使 NaOH 水溶液浓度达 50%, 碱处理后的纤维素结晶结构分析及生成的 CMC 数据列于表 3。总的来说, 羧甲基化效果都优于表 2 系列。产品取代度提高。对甲醇和乙醇, 由于体系内含水量太低, 它们对水亲合力又较强, 故水合 Na^+ 的形成及向纤维素中的迁移发生困难, 结晶结构的破坏程度低, 造成产品取代度降低。

由表 3 可以看出, 产品取代度明显提高, 但此时碱处理后纤维素的结晶度却较高, Cell-II 生成量也较少, 似乎相矛盾。实际上作 X-衍射分析的碱处理后的纤维素是经水洗涤后的, 洗涤中晶格间 NaOH 分子被除去后又重结晶成 Cell-I。而 Cell-II 结晶结构的前身——位于结晶区的 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 须在一定含水量下形成, 其组成中 $n=4-6$, 这要求体系内 NaOH 水溶液浓度应低于 35%, 才能保证每个 Na^+ 周围至少包围 4 个水分子, 表 3 所示的溶剂组成, NaOH 水溶液浓度达 50%, 故生成的水合结晶化合物含量低, Cell-II 生成量少。但此时 Na^+ 可以与更多纤维素中的羧基形成活性中心 $\text{Cell}-\text{O}^-\text{Na}^+$, 利于羧甲基化反应的发生。

由表 3 还可看出, 丁醇系列中叔丁醇作溶剂效果反而不好, 这是因为体系内水含量很低, 醇在纤维素结晶结构的破坏及转化方面起了主导作用。叔丁醇空间位阻较大, 向纤维素的渗透作用减弱, 溶胀效果反而不佳。

Tab. 1 The analysis of crystalline structure of cellulose treated with alkali in the different solvents and product properties of CMC

Nature of solvent		Water	Methanol	Ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>i</i> -propanol	<i>n</i> -Butanol	<i>s</i> -Butanol	<i>t</i> -Butanol	Acetone	Dioxene	Dimethyl sulfoxide
Composition of the solvent	Organic solvent $W_1(g)$	0	75	75	75	75	75	75	75	75	100	130
	Water $W_2(g)$	125	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
CMC	DS	0.050	0.086	0.375	0.562	0.586	0.472	0.502	0.556	0.551	0.506	0.643
	$\overline{DP}_n$	—	—	212	288	330	238	365	380	367	215	232
	$\eta (m \cdot Pa \cdot s)$	—	—	25	31	30	20	30	30	25	21	26
Alkalization cellulose	X	0.634	0.679	0.664	0.570	0.568	0.583	0.576	0.572	0.567	0.551	0.586
	G_{II}	0	0	0	0.850	0.900	0.627	0.720	0.758	0.777	0.649	0.273
	X_I	0.634	0.679	0.664	0.086	0.057	0.217	0.161	0.138	0.126	0.193	0.426
	X_{II}	0	0	0	0.485	0.511	0.366	0.415	0.434	0.441	0.358	0.160

* Notes: (1) DS - degree of substitution; $\overline{DP}_n$ - average degree of polymerization; η - apparent viscosity of CMC;

(2) X , X_I and X_{II} are total degree of crystallinity of alkalization cellulose, degree of cryseallinity of Cell - I and Cell - II respectively. G_I is concentration of Cell - II in crystalline region

Tab. 2 Product properties of CMC produced in the different solvents

Nature of solvent		Methanol	Ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>i</i> -propanol	<i>n</i> -Butanol	<i>s</i> -Butanol	<i>t</i> -Butanol	Acetone	Dioxene	Dimethyl sulfoxide
Composition of the solvent	Organic solvent $W_1(g)$	118	118	118	118	118	118	118	118	95	95
	Water $W_2(g)$	7	7	7	7	7	7	7	7	5	5
CMC	DS	0.104	0.548	0.840	0.860	0.676	0.680	0.720	0.736	0.768	0.866
	$\overline{DP}_n$	—	297	390	413	314	381	420	395	227	245
	$\eta (m \cdot Pa \cdot s)$	—	20	57	44	97	49	61	54	33	25

Tab. 3 The analysis of crystalline structure of cellulose treated with alkali in the different solvents and product properties of CMC

Nature of solvent		Water	Methanol	Ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>i</i> -propanol	<i>n</i> -Butanol	<i>s</i> -Butanol	<i>t</i> -Butanol	Acetone	Dioxene	Dimethyl sulfoxide
Composition of the solvent	Organic solvent $W_1(g)$	0	120	120	120	120	120	120	120	120	150	195
	Water $W_2(g)$	125	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
CMC	DS	0.050	0.086	0.181	0.871	0.934	0.936	0.854	0.782	0.801	0.821	0.971
	$\overline{DP}_n$	—	—	448	644	676	470	538	592	698	604	540
	$\eta (m \cdot Pa \cdot s)$	—	—	12.0	70	50	121	61	72	62	45	25
Alkalization cellulose	X	0.634	0.684	0.681	0.645	0.604	0.587	0.547	0.577	0.581	0.650	0.641
	C_{II}	0	0	0	0.085	0.286	0.148	0.500	0.444	0.404	0.154	0
	X_I	0.634	0.684	0.681	0.590	0.431	0.500	0.274	0.321	0.347	0.550	0.641
	X_{II}	0	0	0	0.055	0.173	0.087	0.274	0.256	0.234	0.100	0

参 考 文 献

- [1] Нослович, М. Я., Хим. Древесны, 1983, 2, 10
- [2] 张镜吾、赵桂英、时雨荃、吴达华, 天津化工, 1989, 4, 53
- [3] 张镜吾、吴达华、李东立, 化学世界, 1992, 4, 167
- [4] Гойхман, А. Ш., Ж. Прикл. Хим., 1982, 2, 424
- [5] Akira Kai, Ping Xu, Polymer J., 1991, 23(1), 1

THE EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS AND COMPOSITIONS ON THE CARBOXYMETHYLATION OF CELLULOSE

ZHANG Jingwu, CHENG Fa, LI Dongli, LI Guifeng, ZHANG Xiaohong

(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin, 300072)

ABSTRACT

Cellulose is treated with alkali in several kinds of organic solvent under the same condition, which is followed by carboxymethylation. The analysis of the X-ray diffraction of intermediate of alkalization shows the nature of solvent and the water content have great effect on the alkalization and carboxymethylation of cellulose.

Key words Cellulose, Composition of solvent, Alkalization, Carboxymethylation, X-ray diffraction